



(19) RU (11) 2 098 403 (13) С1
(51) МПК⁶ С 07 С 69/14, 67/08

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96101383/04, 23.01.1996

(46) Дата публикации: 10.12.1997

(56) Ссылки: ЕР, патент, 048967, кл. С 07С 67/08, 1984. SU, патент, 1240352, кл. С 07С 69/14, 1986.

(71) Заявитель:

Ланге Самоил Абрамович,
Фоменко Валентина Николаевна

(72) Изобретатель: Ланге Самоил Абрамович,
Фоменко Валентина Николаевна

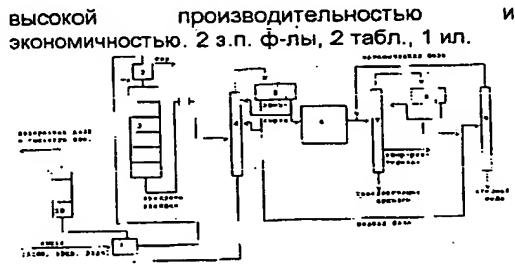
(73) Патентообладатель:

Ланге Самоил Абрамович,
Фоменко Валентина Николаевна

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Способ получения сложных эфиров уксусной кислоты осуществляют этерификацией уксусной кислоты спиртами С₂-С₄ или переэтерификацией сложных эфиров уксусной кислоты теми же спиртами в адиабатическом режиме, в присутствии модифицированного высококремнеземистого цеолита и воды; катализатор используют в качестве адсорбента для очистки сырья и продуктов реакции. Процесс отличается



R U 2 0 9 8 4 0 3 C 1

R U 2 0 9 8 4 0 3 C 1

RU 2098403 C1

и/или соли аммония, сушат сухим воздухом, и прокаливают 500-550°C.

Осуществление способа указанным выше образом позволяет существенно повысить его экономичность как за счет снижения энергозатрат, так и за счет повышения производительности самого процесса. Это достигается проведением реакции в адиабатическом режиме, что позволяет более гладко осуществлять процесс за счет исключения местных перегревов сырья и катализатора, упрощения загрузки и выгрузки катализатора и его регенерации. Применение указанного выше высокремнеземного цеолита, используемого как в качестве катализатора процесса, так и в качестве адсорбента для очистки сырья и продуктов реакции, не только позволяет увеличить производительность реакционного аппарата, но также и увеличить межрегенерационный период, что связано с активностью, химической и механической прочностью катализатора. Дополнительное увеличение производительности достигается за счет осуществления процесса этерификации в избытке уксусной кислоты, т.к. при этом скорость реакции возрастает больше чем, на 30%.

Использование воды как на стадии синтеза, так и на стадии разделения продуктов реакции (в качестве азеотропообразователя) делает процесс еще более экономичным из-за исключения операции отделения воды от непрореагировавших реагентов, возвращаемых на этири- или переэтерификацию.

На чертеже приведена технологическая схема процесса.

В соответствии с изобретением сырье уксусную кислоту (или эфир уксусной кислоты), спирт и воду, подвергнутые предварительной адсорбционной очистке на катализаторе этири- и переэтерификации в адсорбенте 10, нагревают в теплообменнике 1, затем в подогревателе сырья 2 и направляют в адиабатический реактор этири-переэтерификации 3, снабженный полками с размещенным на них катализатором модифицированным высокремнеземным цеолитом.

Смесь продуктов реакции и непрореагировавшего сырья из реактора 3 через перепускной клапан-регулятор давления подают в ректификационную колонну 4, в которой в качестве дистиллата отбирают водно-эфирную фракцию, разделяемую в отстойнике 5 на водную фазу, частично подаваемую на орошение колонны 4, и эфир-сырец, также частично возвращаемый в качестве флегмы в ректификационную колонну 4. В кубе колонны 4 отделяют непрореагировавшие кислоты и/или спирт, направляемые в межтрубное пространство теплообменника 1 и затем в сырьевую емкость, откуда их возвращают в рецикл на стадию этири-переэтерификации через адсорбер 10 или минуя его. В последнем случае роль адсорбента выполняют верхние слои катализатора в реакторе 3. Основную часть эфира-сырца после нейтрализатора 6 направляют в ректификационную колонну 7, в которой от него отгоняют воду с примесью сложного эфира и спирта, а из исчерпывающей части

этой колонны в паровой фазе отводят эфир-ректификат. В ректификационной колонне 9 из воды, отделяемой в отстойниках 5, 8 и колонне 7, отпаривают органические примеси, возвращаемые на орошение колонны 7.

Пример 1-10. Приготовление катализатора. Для приготовления катализатора смешивают 77,7 г измельченного цеолита типа ЦВМ с 19,3 г аэросила (в виде аэрогеля) с таким расчетом, чтобы молярное соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в конечном составе катализатора было равно 30°C300 1, добавляют 2 г уксусной кислоты и 1 г фторида аммония, формуют, сушат и прокаливают при 500-550°C.

В реактор колонного типа, загруженный цеолитным катализатором, в примерах 1-5 подают предварительно очищенную в адсорбенте смесь реагентов, в примерах 8-10 используют смесь реагентов, очищенную непосредственно в верхнем слое катализатора, загруженного в реактор. Объемную скорость подачи реагентов, их соотношение, а также давление и температуру выдерживают в пределах, указанных в табл.1.

Как видно из данных, приведенных в табл 1, осуществление способа в соответствии с изобретением (примеры 1-5, 8-10) позволяет в среднем в 4 раза увеличить производительность процесса

(сравнительные примеры 6 и 7) при одновременном снижении материалоемкости и энергозатрат, упрощении обслуживания установки за счет облегчения загрузки и выгрузки легко регенируемого и длительно сохраняющего активность катализатора. Дополнительная экономия энергоресурсов достигается за счет возврата воды на стадию этири-переэтерификации.

Примеры 11-15. В соответствии с изобретением сырье и возвратную уксусную кислоту или сложный эфир уксусной кислоты перед загрузкой в сырьевую емкость и последующей подачей в реактор очищают от катионов и полимеров. В табл. 2 приведены результаты очистки и рециркуляционных потоков от катионов металлов.

Как следует из приведенных выше данных, использование модифицированного высокремнеземного цеолита в качестве адсорбента катионов металлов обеспечивает высокую степень очистки как свежего сырья, так и рециркуляционных потоков. Кроме того, использование этого цеолита в качестве катализатора и в качестве адсорбента создает дополнительное удобство при эксплуатации установки, так как позволяет проводить совместно регенерацию цеолита, загруженного в адсорбер и в реактор, снижая тем самым временные и энергетические затраты.

Способ получения сложных эфиров уксусной кислоты путем этерификации уксусной кислоты или переэтерификации эфиров уксусной кислоты спиртами $\text{C}_2\text{-C}_4$ в присутствии модифицированного высокремнеземного цеолита в качестве катализатора в адиабатическом режиме достаточно прост и удобен в технологическом отношении, не требует больших капитальных затрат и специального оборудования. Способ может быть осуществлен практически на любом нефтехимическом предприятии.

производящем сложные эфиры кислот.

Высокие показатели процесса и его экономичность позволяют обеспечить быструю окупаемость затрат на его освоение.

Формула изобретения:

1. Способ получения сложных эфиров уксусной кислоты, путем этерификации спирта, выбранного из группы этанол, н.пропанол, изопропанол, н.бутанол, изобутанол, трет-бутанол, уксусной кислоты или переэтерификацией того же спирта эфиром уксусной кислоты в присутствии гетерогенного катализатора, в реакторе, работающем в режиме затопления, с последующим разделением продуктов реакции азеотропной ректификацией, отличающийся тем, что процесс ведут в адиабатическом режиме, в качестве катализатора этери- и переэтерификации используют модифицированный

высококремнеземистый цеолит с молярным соотношением SiO_2 и Al_2O_3 30-300:1, загруженный слоями, при соотношении высоты слоя катализатора и диаметра реактора 1:15:1, дополнительно вводят воду и спирт, этерифицируют избытком уксусной кислоты, целевой продукт отводят из исчерпывающей части ректификационной колонны в виде бокового дугона.

5 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что перед подачей в реакционную зону смесь реагентов очищают от катионов металлов и высокомолекулярных соединений адсорбцией на том же катализаторе этерии переэтерификации.

10 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор регенерируют водным раствором минеральной кислоты и/или соли аммония, сушат сухим воздухом, и прокаливают при 500-550°C.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Ф И П С

22 СЕН 2005

Форма № 10 ИЗ, ПО-2005

РОСПАТЕНТ
Федеральное государственное учреждение
«Федеральный институт
промышленной собственности
Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам»
(ФГУ ФИПС)
Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995
Телефон 240- 60 -15. Телекс 114818 ПДЧ. Факс 234- 30- 58

На № 2403-128017RU/003 от 12.01.2005

(21) Наш №2003125271/04(027039)

При переписке просим ссылаться на номер заявки и
сообщить дату получения данной корреспонденции

(74) ОТДЕЛ № 04

129010, Москва, ул.Б.Спасская,
25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисские и
партнеры", патентному поверенному
Е.Е.Назиной, рег.№517

З А П Р О С

(21) Заявка № 2003125271/04(027039)

(22) Дата подачи заявки 16.01.2002

(86) Заявка № РСТ/ЛР02/00236 от 16.01.2002

(96) Заявка № ЕА

(71) Заявитель(и) АСАХИ ГЛАСС КОМПАНИ, ЛИМИТЕД, ЈР

(51) МПК МКПО

C07C67/03,67/287,67/14,69/708,41/18,43/17

Date G&P: 26/09/2005



0002080004

04		044002
----	--	--------

ВОПРОСЫ, ДОВОДЫ, ЗАМЕЧАНИЯ, ПРЕДЛОЖЕНИЯ

1. Предложена группа изобретений из четырех объектов «способов» по п.п. 1,9,11,12 с совокупностью признаков, изложенных в формуле изобретения в материалах заявки.

Заявитель просит установить конвенционный приоритет от 16.01.2001 на основании заявки 2001-8252, поданной в Патентное ведомство Японии.

2. Проанализировав представленные материалы, экспертиза сообщает следующее.

В п.1 предложен способ получения фторированного сложного эфира, с совокупностью существенных признаков, изложенных в п.1 формулы изобретения. В отношении предложенного способа экспертиза отмечает, что из уровня техники, в частности, из патента SU 369112 A, 08.02.1973 известен способ получения фторуглеродных жидкостей путем фторирования сложных эфиров карбоновых кислот, содержащих 3 и более атомов углерода в спиртовой части молекулы (получение перфторированных соединений с тем же числом углеродных атомов в молекуле, что и в молекуле исходного эфира) (формула изобретения, стр.1 колонка 1 строка 17-27, колонка 2 строка 14-17, пример 3, всего 3 листа; см. также заявку WO 00/56694 A1, 28.09.2000 формула изобретения). Заявленный способ отличается от известного способа тем, что включает дополнительную стадию образования сложного эфира карбоновой кислоты переэтерификацией фторированного сложного эфира (1) спиртом.

Однако, экспертиза обращает внимание заявителя на патент RU 2098403 C1, 10.12.1997, из которого известен способ получения сложных эфиров уксусной кислоты переэтерификацией сложного эфира уксусной кислоты спиртом (формула изобретения, всего 4 листа).

Предлагаемый способ по п.1 формулы отличается от известного способа использованием в качестве исходного реагента в реакции этерификации – сложного эфира (1), содержащего атомы фтора. Очевидно, что атомы галогена в исходном соединении не участвуют в реакции и в данном случае не влияют на проведения предлагаемого способа, а также на решение поставленной задачи и достижение технического результата.

Для сведения заявителя

1. При запросе копий противопоставленных источников информации необходимо представить документ об оплате услуги за предоставление испрашиваемого количества страниц, указанных в тексте по действующим тарифам:

- непатентная литература 1,2 \$ за 1 страницу
- патентная литература 0,3 \$ за 1 страницу

2. Действующая редакция Патентного Закона РФ и Правил составления, подачи и рассмотрения заявки на выдачу патента на изобретения (Правила-1).

Таким образом, заявитель комбинирует известные процессы (стадию переэтерификации фторированного сложного эфира со стадией фторирования), используя по своему прямому назначению известные реакции и аналогичные соединения. При этом получает соответствующий целевой продукт с идентичным техническим результатом (получение целевого продукта в больших количествах меньшим числом стадий).

В этой связи экспертиза предлагает заявителю проанализировать указанные источники информации и представить дополнительные данные, показывающие изобретательский уровень предлагаемого способа и, при необходимости, уточнить п.1 формулы изобретения (см. п.19.5.3 Правила-1).

Кроме этого, экспертиза сообщает, что притязания заявителя по п.1 формулы изобретения представлены в широкообобщенном виде, поскольку формула изобретения должна включать существенные признаки, совокупность которых достаточна для получения указанного заявителем технического результата (п.19.4(2) Правила-1). Очевидно, что такой признак как «одновалентная органическая группа» включает широкий круг известных одновалентных органических групп. В материалах заявки имеются конкретные сведения о достижении необходимого технического результата только при использовании одновалентной алифатической углеводородной группы (стр.8 описания).

Следовательно, заявителю необходимо уточнить п.1 формулы изобретения в соответствии с требованиями к составлению формулы и на основании описания путем включения в п.1 конкретного признака «одновалентная алифатическая углеводородная группа», поскольку он подтвержден материалами заявки.

В отношении п.9, в котором предложен способ получения фторированного ацилфторида, экспертиза сообщает, что из уровня техники, в частности, из заявки WO 00/56694 A1, 28.09.2000, указанной заявителем на стр.1 описания, известен способ получения фторированного ацилфторида путем диссоциации эфирной связи фторированного сложного эфира (см. примеры 7,46). По мнению экспертизы, предложенный способ, в редакции заявителя, не соответствует условию патентоспособности «новизна» (п.19.5.2(4) Правила-1), поскольку в п.9 и вышеуказанном патенте представлены идентичные способы получения фторированного ацилфторида. По-видимому, данный пункт следует исключить из формулы изобретения.

Далее, по п.11 экспертиза обращает внимание заявителя на то, что из патента US 5466877 A, 14.11.1995 известен способ расщепления (диссоциации) сложноэфирной связи соединения формулы $R^1-(X)_n-C(O)-O-CF_2-R^2$, где $n=0$, R^1 и R^2 представляют собой перфторалкильную группу, необязательно содержащую гетероатом, с получением соединений формулы R^1COF и R^2COF , причем исходное соединение $R^1-(X)_n-C(O)-O-CF_2-R^2$ получают фторированием соответствующих водородсодержащих сложных эфиров (см.

колонку 3 последний абзац). Заявленный способ отличается от известного способа тем, что дополнительно включает стадию пиролиза соединения (4а).

Однако, экспертиза обращает внимание заявителя на патент JP 02-311438 A, 27.12.1990, из которого известен пиролиз аналогичных соединений (см. стр.2).

Таким образом, анализ цитируемых выше документов показал, что способ представленный в независимый п.11 не соответствует патентоспособности «изобретательский уровень». Поскольку совокупность существенных признаков заявленного способа по п.11 формулы изобретения совпадает с признаками аналогичных способов получения фторированного винилового эфира из приведенных выше источников информации, согласно которым осуществляют достижение того же самого технического результата (см. стр.1 описания и п.19.5.3(3) Правила-1)).

В этой связи, экспертиза предлагает заявителю представить убедительные доказательства соответствия предложенных объектов «способов» условию патентоспособности «новизна» по п.9 и «изобретательский уровень» по п.11. То есть показать, что предложенные объекты изобретения явным образом не следуют из уровня техники (п.1 ст.4 Патентного закона РФ от 23.09.1992 с изменениями дополнениями от 07.02.2003).

Что касается заявленного способа по п.12 экспертиза считает, что он может быть принят в редакции заявителя.

Так же могут быть приняты в редакции заявителя зависимые п.п.2-8.

В отношении п.10, экспертиза сообщает, что он требует уточнение зависимости от п.9. Так, в п.9 заявлен способ получения фторированного ацилфторида (4), а в п.10 – фторированного сложного эфира (1). Очевидно, что п.10 не может быть зависим от п.9, поскольку признаки п.10 не характеризуют изобретение по п.9 в частном случае его выполнения. Таким образом, заявителю необходимо внести соответствующие уточнение в п.10 (п.10 ... по любому из п.п.1-8).

3. На основании вышеизложенного экспертиза предлагает заявителю проанализировать изложенные замечания и представить уточненную формулу изобретения. Изменения формулы изобретения представлять только в виде замещающих листов по отношению к первоначальному тексту в 3-х экз. (в другом виде материалы приниматься не будут). С целью повышения качества охранного документа экспертиза рекомендует представлять уточненную формулу изобретения на диске.

Главный государственный патентный

эксперт отдела технологий

органических соединений

Власова 2405007



А.А.Полякова

2403516

Приложение: копия патента SU 369112 A, 08.02.1973 на 3 л. в 1 экз.,

копия патента RU 2098403 C1, 10.12.1997 на 4 л. в 1 экз.